

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-117775

(43)Date of publication of application : 06.05.1997

(51)Int.Cl.

C02F 1/58
C02F 1/58

(21)Application number : 07-297314

(71)Applicant : SHINRIYOU:KK

(22)Date of filing : 23.10.1995

(72)Inventor : FURUSE MASAYUKI
OCHI HIDEJI

(54) TREATMENT OF WASTE LIQUID CONTAINING FLUORINE AND AMMONIA NITROGEN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a treating method capable of treating a waste liq. containing an ammonia nitrogen or the waste liq. containing fluorine and the ammonia nitrogen at near normal temp., precipitating an ammonium compd. or the fluorine and the ammonium compd. as a solid matter and eliminating a post treatment of the waste liq. after treatment.

SOLUTION: A nitrogen treating process in which magnesium phosphate and aluminum sulfate are added and mixed to the waste liq. at \leq pH7 and a neutralizing and removing process in which calcium hydroxide is added and mixed to an obtained mixture to keep \geq pH5 and an obtained solid matter is separated and removed are executed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-117775

(43) 公開日 平成9年(1997)5月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/58	Z A B		C 0 2 F 1/58	Z A B M P

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-297314	(71) 出願人	594146179 株式会社新菱 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)10月23日	(72) 発明者	古瀬 正幸 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番2号 株式会社新菱内
		(72) 発明者	越智 秀治 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番2号 株式会社新菱内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 一 (外2名)

(54) 【発明の名称】 フッ素およびアンモニア態窒素を含有する廃液の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 アンモニア態窒素を含有する廃液またはフッ素およびアンモニア態窒素を含有する廃液を、常温付近で操作が可能で、且つ、アンモニウム化合物またはフッ素およびアンモニウム化合物を固形分として沈澱させ、処理後の廃液の後処理が不要な処理方法。

【解決手段】 廃液に、pH7以下で、磷酸マグネシウムおよび硫酸アルミニウムを添加混合する窒素処理工程および得られる混合物に水酸化カルシウムを添加混合してpH5以上とし、生成した固形物を分離除去する中和除去工程を行うこと。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】フッ素およびアンモニア態窒素を含有する廃液に、pH 7 以下で、硫酸カルシウムまたは硫酸マグネシウムおよび硫酸アルミニウムを添加混合するフッ素処理工程および得られる混合物に水酸化カルシウムを添加混合して pH 5 以上とし、生成した固形物を分離除去する中和除去工程を行った後、得られる廃液に酸を加えて pH 3 以下とし、磷酸マグネシウムおよび硫酸アルミニウムを添加混合する窒素処理工程および得られる混合物に水酸化カルシウムを添加混合して pH 8 以上とし、生成した固形物を分離除去する中和除去工程を行うことを特徴とするフッ素およびアンモニア態窒素を含有する廃液の処理方法。

【請求項 2】アンモニア態窒素を含有する廃液またはフッ素およびアンモニア態窒素を含有する廃液に、pH 7 以下で、磷酸マグネシウムおよび硫酸アルミニウムを添加混合する窒素処理工程および得られる混合物に水酸化カルシウムを添加混合して pH 5 以上とし、生成した固形物を分離除去する中和除去工程を行った後、得られる廃液に酸を加えて pH 3 以下とし、磷酸マグネシウムおよび硫酸アルミニウムを添加混合する窒素処理工程および得られる混合物に水酸化カルシウムを添加混合して pH 8 以上とし、生成した固形物を分離除去する中和除去工程を行うことを特徴とするフッ素およびアンモニア態窒素を含有する廃液の処理方法。

【請求項 3】上記 2 回の窒素処理工程の少なくとも一方において、硫酸カルシウムまたは硫酸マグネシウムも同時に添加混合することを特徴とする請求項 2 記載の廃液の処理方法。

【請求項 4】アンモニア態窒素を含有する廃液に、pH 7 以下で、磷酸マグネシウムおよび硫酸アルミニウムを添加混合する窒素処理工程および得られる混合物に水酸化カルシウムを添加混合して pH 5 以上とし、生成した固形物を分離除去する中和除去工程を行うことを特徴とするアンモニア態窒素を含有する廃液の処理方法。

【請求項 5】上記窒素処理工程における、磷酸マグネシウムの添加量が、廃液中のアンモニア態窒素に対し当量以上であることを特徴とする請求項 1～4 記載の廃液の処理方法。

【請求項 6】上記フッ素処理工程または窒素処理工程における、硫酸カルシウムまたは硫酸マグネシウムの添加量が、廃液中のフッ素に対し当量以上であることを特徴とする請求項 1 または 3 記載の廃液の処理方法。

【請求項 7】上記窒素処理工程において、磷酸マグネシウムの一部または全部が、磷酸および磷酸塩以外のマグネシウム化合物の形で添加されることを特徴とする請求項 1～4 記載の廃液の処理方法。

【請求項 8】上記磷酸およびマグネシウム化合物の添加量は、磷酸マグネシウムがあればその量と合わせると、廃液中のアンモニア態窒素に対し当量以上であることを

特徴とする請求項 7 記載の廃液の処理方法。

【請求項 9】上記フッ素処理工程または窒素処理工程において、硫酸カルシウムまたは硫酸マグネシウムの一部または全部が、硫酸および硫酸塩以外のカルシウムまたはマグネシウムの化合物の形で添加されることを特徴とする請求項 1 または 3 記載の廃液の処理方法。

【請求項 10】上記カルシウムまたはマグネシウムの化合物の添加量は、硫酸カルシウムまたは硫酸マグネシウムがあればその量と合わせると、廃液中のフッ素に対し当量以上であることを特徴とする請求項 9 記載の廃液の処理方法。

【請求項 11】上記マグネシウム化合物またはカルシウム化合物が、水酸化マグネシウムまたは水酸化カルシウムであることを特徴とする請求項 7～10 記載の廃液の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アンモニア態窒素またはフッ素およびアンモニア態窒素を含有する廃液の処理方法に関する。更に詳しくは、半導体製造工程からの廃水の処理に適した、操作が簡単で有効な廃液の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体製造の工程では、フッ化アンモニウムとフッ化水素酸を主成分とするエッチング液（バッファードフッ酸）が使用されている。このエッチング液は、使用後は、高濃度のフッ素とアンモニアを含有する廃水となる。フッ素については、水酸化カルシウムなどのカルシウム塩と反応させ、フッ化カルシウムとして除去する方法が採られている。しかし、最も一般的に使用される水酸化カルシウムでは、フッ化アンモニウム含有廃液の場合、70℃以上に加熱しないと反応が充分進行せず、排出基準値以下まで除去するにはアルカリ性にする必要があるが、この場合アンモニアガスの発生を伴い、作業環境上の問題あるいは吸収塔を設置する必要がある。

【0003】また、フッ素除去を行った排水は、なおアンモニア分を多量に含有しており、窒素の排出規制値（日間最大 120mg/l、日間平均 60mg/l 以下）内に処理するためには、別途アンモニウム分の除去を必要とする。一般にアンモニウムの除去は生物化学的脱窒法、アンモニア放散法、塩素処理法などがある。

【0004】生物化学的脱窒法は、硝化工程と脱窒工程に分けられ、亜硝酸菌および硝酸菌によりアンモニアを亜硝酸または硝酸態窒素に酸化した後、脱窒菌で窒素ガスへ還元する方法である。この方法は微生物反応であり、運転上の変動因子に対し不安定な面があるうえ、設備的に広い用地面積を必要とするなどの欠点がある。

【0005】アンモニア放散法は、アルカリ性下大量の空気を吹き込んで、アンモニアガスを放散させる方法で

あるが、アンモニア除去率が低く放散ガスの処理が必要であるなどの問題点がある。

【0006】塩素処理法は、アンモニアを塩素により分解して窒素ガスとする方法であるが、分解にはアンモニア分の10倍程度の塩素量を必要とし、高濃度アンモニア分の処理には不適當である。その他、窒素処理を目的とはしていないが、分析化学上は、磷酸イオンの定量分析において、磷酸を含む溶液に既知量の硫酸マグネシウムとアンモニアを添加し、磷酸アンモニウムマグネシウム塩として沈殿させる方法が知られている。

【0007】

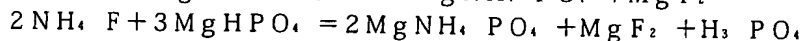
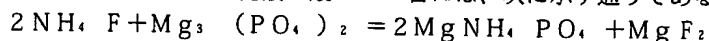
【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる現状に鑑み、アンモニア態窒素を含有する廃液またはフッ素およびアンモニア態窒素を含有する廃液を、常温付近で操作が可能で、且つ、アンモニウム化合物またはフッ素およびアンモニウム化合物を固形分として沈澱させ、処理後の廃液の後処理が不要な処理方法を提供することを目的として鋭意検討した結果、廃液中のアンモニア態窒素化合物および／またはフッ素化合物を、特定の手順で処理することにより、それぞれ、水に難溶性のリン酸アンモニウムマグネシウム塩 ($MgNH_4PO_4$) および／またはフッ化カルシウムに変換、固定して無害化でき、煩瑣な廃液の後処理が不要であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためには、

a) フッ素およびアンモニア態窒素を含有する廃液に、pH 7 以下で、硫酸カルシウムまたは硫酸マグネシウムおよび硫酸アルミニウムを添加混合するフッ素処理工程および得られる混合物に水酸化カルシウムを添加混合して pH 5 ~ 7 とし、生成した固形物を分離除去する中和除去工程を行った後、得られる廃液に酸を加えて pH 3 以下とし、磷酸マグネシウムおよび硫酸アルミニウムを添加混合する窒素処理工程および得られる混合物に水酸化カルシウムを添加混合して pH 8 以上とし、生成した固形物を分離除去する中和除去工程を行うことを特徴とするフッ素およびアンモニア態窒素を含有する廃液の処理方法、

b) アンモニア態窒素を含有する廃液またはフッ素およびアンモニア態窒素を含有する廃液に、pH 7 以下で、磷酸マグネシウムおよび硫酸アルミニウムを添加混合する窒素処理工程および得られる混合物に水酸化カルシウムを添加混合して pH 5 ~ 7 とし、生成した固形物を分離除去する中和除去工程を行った後、得られる廃液に酸*



【0012】すなわち、処理液中のアンモニア態窒素化合物がフッ化アンモニウムの場合には、磷酸マグネシウム中の3原子のマグネシウムのうち1原子が、フッ素と

*を加えて pH 3 以下とし、磷酸マグネシウムおよび硫酸アルミニウムを添加混合する窒素処理工程および得られる混合物に水酸化カルシウムを添加混合して pH 8 以上とし、生成した固形物を分離除去する中和除去工程を行うことを特徴とするフッ素およびアンモニア態窒素を含有する廃液の処理方法、または

c) アンモニア態窒素を含有する廃液に、pH 3 以下で、磷酸マグネシウムおよび硫酸アルミニウムを添加混合する窒素処理工程および得られる混合物に水酸化カルシウムを添加混合して pH 8 以上とし、生成した固形物を分離除去する中和除去工程を行うことを特徴とするアンモニア態窒素を含有する廃液の処理方法によることができる。

【0009】

【発明の実施の態様】以下、本発明の実施の態様を詳細に説明する。本発明方法は、水に可溶性のアンモニア態窒素化合物を含む廃液または水に可溶性のフッ素化合物および水に可溶性のアンモニア態窒素化合物を含む廃液を、処理の対象とする。具体的には、前者の例としては、化学工場等で製造あるいは副製されるアンモニア水、硫酸アンモニウムなどを含む廃液が、また、後者の例としては、半導体製造工程で使用されたパッファードフッ酸などが挙げられるが、これら例示したものだけに限定されるものではない。

【0010】本発明方法を構成する単位工程には、窒素処理工程、フッ素処理工程および中和除去工程がある。しかして、窒素処理工程またはフッ素処理工程を行った後には、中和除去工程を行い、廃液からのアンモニア態窒素化合物またはフッ素化合物の除去が完結する。もちろん、アンモニア態窒素および／またはフッ素を高濃度で含有する廃液（以下、高濃度廃液という。）を処理する際は、これらの工程の組み合わせを、1次処理、2次処理あるいはさらに高次の処理として、繰り返し行うこともできる。高濃度廃液の場合は、1次処理としてフッ素処理工程と中和除去工程を実施し、2次処理として、窒素処理工程と中和除去工程を実施する方が、沈殿物の生成量が少なくなり工業的に好ましい。

【0011】本発明の窒素処理工程では、処理液中に溶存する可溶性のアンモニア態窒素化合物を、難溶性のリン酸アンモニウムマグネシウム塩 ($MgNH_4PO_4$) に変換する処理を行う。また、この変換には、磷酸マグネシウムの添加混合および所定の処理条件の選択が必要である。この変換の際の反応は、化学式で表わすと、例えばアンモニア態窒素化合物がフッ化アンモニウムの場合には、次に示す通りである。

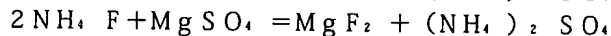
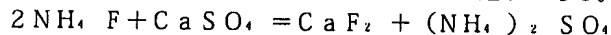
結合して難溶性のフッ化マグネシウムを生成するので、窒素処理と同時にフッ素処理を行うのに有効である。処理剤の磷酸マグネシウムは、その一部または全部を、磷

酸および磷酸塩以外のマグネシウム化合物、例えば水酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、またはその他のマグネシウム塩の形で添加し、この窒素処理工程で磷酸マグネシウムを生成しつつ処理することも可能である。むしろ、この磷酸マグネシウムを生成しながら処理する態様の方が、発熱を伴い反応性も良く、且つコスト的にも有利である。

【0013】この工程の処理条件の選択で重要なことは、処理時に pH 7 以下、好ましくは pH 3 以下の酸性に保つことである。これによって処理効果を確保することができる。また、処理剤の添加量は、上記反応式からも明らかなように、化学量論的には、アンモニア態窒素 1 原子に対して磷酸マグネシウム 1/2 モルであるが、反応率を考慮すると当量以上、1.0~1.2 当量の使用が好ましい。添加量が少なすぎると排水規制値の達成が困難になり、多すぎると残渣量が増加し、それに伴う残渣処理費用を含めたコスト高となるので、好ましくない。

【0014】上記処理剤の添加は、処理液を攪拌しつつ粉末を直接添加してもよく、水との懸濁状態で添加しても良い。添加する方式は、一度に全量添加する方式、分割して逐次添加する方式、連続的に添加する方式などいずれの方式であってもよい。添加する際の温度条件は、常温でも若干加温した状態のいずれであってもよい。添加する際の圧力は、常圧とするのがよい。

【0015】窒素処理工程では、生成する難溶性塩の凝集効果を向上させる目的で、硫酸アルミニウムを添加混合する。硫酸アルミニウムは粉末を直接添加してもよく、これを水に溶解した水溶液として添加してもよい。添加時は攪拌しつつ添加するのがよい。添加する硫酸ア



【0018】すなわち、硫酸カルシウムまたは硫酸マグネシウムはフッ化アンモニウムと反応して、難溶性のフッ化カルシウムまたはフッ化マグネシウムを生成させる。アンモニウムはこの場合硫酸アンモニウムとして溶解して存在する。アンモニウム化合物のみの場合は、硫酸カルシウムまたは硫酸マグネシウムの添加は不要である。また、処理剤の硫酸カルシウムまたは硫酸マグネシウムは、その一部または全部を、硫酸および硫酸塩以外のカルシウムまたはマグネシウムの化合物、例えば水酸化カルシウムまたは水酸化マグネシウムの形で添加し、このフッ素処理工程で硫酸カルシウムまたは硫酸マグネシウムを生成しつつ、処理することも可能である。

【0019】この工程の処理条件の選択で重要なことは、処理時に pH 7 以下、好ましくは pH 3 以下の酸性に保つことである。これによって処理効果を確保することができる。また、処理剤の添加量は、上記反応式からも明らかなように、化学量論的には、フッ素 1 原子に対して硫酸カルシウムまたは硫酸マグネシウム 1/2 モル

* ルミニウムの量は、処理水に対し 0.5% 以上、好ましくは 1~3% が好ましい。硫酸アルミニウムを添加する際の温度は、常温でも、若干加温した状態のいずれであってもよい。圧力は常圧が好ましい。

【0016】窒素処理工程に続く中和除去工程は、窒素処理によって生成した難溶性塩を、十分凝集した後、処理液に水酸化カルシウムを添加して pH 8 以上、好ましくは pH 8~10、さらに好ましくは pH 8~9 で十分混合し、固形物を分離除去することによって行われる。混合時の pH が低すぎると、処理効率が悪くなり、また高すぎると、排水規制値を達成できなくなる。しかし、窒素処理および中和除去を繰り返して行う場合は、最初の中和除去においては、混合時の pH は 5 以上とする。好ましくは pH は 5~7 とするのがよい。それは、アンモニア臭の発生を防止することが容易だからである。なお、1 次処理で十分窒素除去されている場合は、pH 8 以上とすることも可能である。水酸化カルシウムは、上記窒素処理後の酸性の廃液を、中性または弱アルカリ性になるように中和する機能を果たす。廃液を中和することにより、固液分離装置の腐食の問題、処理終了後の処理水を廃棄する際の排水基準の問題を解消することができる。

【0017】本発明のフッ素処理工程では、処理液中に溶存する可溶性のフッ素化合物を、難溶性のフッ化カルシウムまたはフッ化マグネシウム塩に変換する処理を行う。また、この変換には、硫酸カルシウムまたは硫酸マグネシウムの添加混合および所定の処理条件の選択が必要である。この変換の際の反応は、化学式で表すと、例えばフッ素化合物がフッ化アンモニウムの場合には、次に示す通りである。

であるが、反応率を考慮すると当量以上、1.0~1.2 当量の使用が好ましい。添加量が少なすぎると排水規制値の達成が困難になり、多すぎると残渣量が増加し、それに伴う残渣処理費用を含めたコスト高となるので、好ましくない。

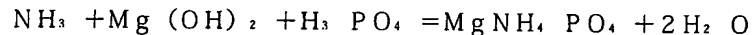
【0020】上記処理剤の添加は、処理液を攪拌しつつ粉末を直接添加してもよく、水との懸濁状態で添加しても良い。添加する方式は、一度に全量添加する方式、分割して逐次添加する方式、連続的に添加する方式などいずれの方式であってもよい。添加する際の温度条件は、常温でも若干加温した状態のいずれであってもよい。添加する際の圧力は、常圧とするのがよい。

【0021】フッ素処理工程では、生成する難溶性塩の凝集効果を向上させる目的で、硫酸アルミニウムを添加混合する。硫酸アルミニウムは粉末を直接添加してもよく、これを水に溶解した水溶液として添加してもよい。添加時は攪拌しつつ添加するのがよい。添加する硫酸アルミニウムの量は、処理水に対し 0.5% 以上、好まし

くは1～3%が好ましい。硫酸アルミニウムを添加する際の温度は、常温でも、若干加温した状態のいずれであってもよい。圧力は常圧が好ましい。

【0022】フッ素処理工程に続く中和除去工程は、フッ素処理によって生成した難溶性塩を、十分凝集した後、処理液に水酸化カルシウムを添加してpH5～7、好ましくはpH6～7で十分混合し、固形物を分離除去することによって行われる。混合時のpHが低すぎると、処理効率が悪くなり、また高すぎると、アンモニア臭を発生させることとなる。水酸化カルシウムは、上記フッ素処理後の酸性の廃液を、中性または弱アルカリ性になるように中和する機能を果す。廃液を中和することにより、固液分離装置の腐食の問題、処理終了後の処理水を廃棄する際の排水基準の問題を解消することができる。

【0023】処理水を2次処理またはさらに高次の処理に付す場合には、2次処理などの窒素処理工程または*



【0025】また、処理剤の添加量は、上記反応式からも明らかなように、化学量論的には、アンモニア態窒素1原子に対してマグネシウム化合物も磷酸も1モルであるが、反応率を考慮すると当量以上、1.0～1.2当量の使用が好ましい。添加量が少なすぎると排水規制値の達成が困難になり、多すぎると残渣量が増加し、それに伴う残渣処理費用を含めたコスト高となるので、好ましくない。

【0026】

【発明の効果】本発明方法は、次の様な特別に顕著な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。

1. 本発明方法による時は、バッファードフッ酸化合物を含有する廃液を、常温付近で処理することができる。
2. 本発明方法による時は、アンモニア態窒素を含有する廃液を短時間で無害な固形分として沈殿させ回収することができる。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の記載例に限られるものではない。

【0028】なお、以下の例において、廃液、処理液の分析は、次の手法に従った。すなわち、フッ素については、試料をJIS K0102によって蒸留したあと、フッ素イオンメータ（東亜電波社製）によって測定した。また、アンモニアについては、陽イオンクロマトカラム（CS12）を使用し、イオンクロマト（DIONEX社製）によって測定した。

【0029】【実施例1】硫酸アンモニウム廃液（硫酸アンモニウム11.9重量%）50mlに、水25mlを加え混合後、磷酸マグネシウム36gを加え、次に硫酸アルミニウム3gを添加し（pH3.9）、30分攪拌混合後、水酸化カルシウムを加えPHを9に調節し

* フッ素処理工程を実施する前に、1次処理など直前の中和除去工程で固形物を分離して得られる廃液に、酸を加えてpH3以下、好ましくはpH1～2とする。添加する酸としては、磷酸、硫酸、塩酸が挙げられるが、処理効果上からは磷酸が好ましい。酸性化を行わずに2次処理を実施すると、沈殿発生量が少なく、処理効果が思わしくない。この酸性化によって、水酸化カルシウムの中和量の増大をはかるものである。

【0024】また、上記酸性化に磷酸を使用した場合は、引続いて行われる2次処理などの窒素処理工程では、磷酸マグネシウムの代わりに、水酸化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどのマグネシウム化合物を使用するのが、経済的に好ましい。窒素処理工程での、難溶性のリン酸アンモニウムマグネシウム塩への変換反応は、化学式で表わすと、例えばマグネシウム化合物が水酸化マグネシウムの場合には、次に示す通りである。

た。引続き1時間攪拌を継続したあと、濾過し固液分離して得られた処理水につきアンモニア分析を行ったところ、114ppmであった。（窒素として89ppm）

【0030】【実施例2】

（1次処理）半導体工場で使用されたアンモニア化合物を含む廃液（フッ酸5.1重量%、フッ化アンモニウム23.2重量%）100mlに水200mlを加え混合後、で硫酸カルシウム91.1gを添加し、次に硫酸アルミニウム3gを加え（pH1.5）30分攪拌混合後、水酸化カルシウムを加えPHを7に調節した。引続き1時間攪拌を継続したあと、濾過し固液分離して得られた処理水のフッ素およびアンモニアの分析を行ったところ、それぞれ45ppmおよび3.79重量%であった。

【0031】（2次処理）1次処理水50mlに水50mlを加え、48%硫酸を添加しこの液のPHを1に調節したあと、磷酸マグネシウム25.8gを添加し、次に硫酸アルミニウム3gを加え、30分攪拌後、水酸化カルシウムを加えPHを9に調節した。引続き1時間攪拌を継続したあと、濾過し固液分離して得られた処理水のフッ素およびアンモニア分析を行ったところ、それぞれ5ppmおよび257ppmであった。

【0032】【実施例3】

（1次処理）実施例2に記載の例に同じ。

【0033】（2次処理）実施例2の1次処理水50mlに水50mlを加え、磷酸を添加しこの液のPHを1に調節したあと、磷酸マグネシウム25.8gを添加し、次に硫酸アルミニウム3gを加え、30分攪拌後、水酸化カルシウムを加えPHを9に調節した。引続き1時間攪拌を継続したあと、濾過し固液分離して得られた処理水のアンモニア濃度は107ppmであった。また、この処理水のフッ素濃度は3.5ppmでリン濃度

は7.3ppmであった。

【0034】【実施例4】

(1次処理) 実施例2に記載の例に同じ。

【0035】(2次処理) 実施例2の1次処理水50mlに、水50mlを加え、磷酸14.5gと水酸化マグネシウム11gを添加し、硫酸アルミニウム3gを加え(pH5.0)、30分攪拌後、水酸化カルシウムを加えPHを9に調節した。引続き1時間攪拌を継続したあと、濾過し固液分離して得られた処理水のアンモニア濃度103ppmであった。この処理水のフッ素濃度は3.5ppmでリン濃度は6.5ppmであった。

【0036】【実施例5】

(1次処理) 実施例2で使用したのと同じ廃液100mlに、水350mlを加え混合後、硫酸カルシウム91.1g、磷酸マグネシウム153g、および硫酸アルミニウム13.5gをそれぞれ添加し(pH5.1)30分攪拌後、水酸化カルシウムを加えPHを9に調節した。1時間攪拌後濾過して固液分離して得られた処理水の、フッ素濃度およびアンモニア濃度はそれぞれ20ppm、1790ppmであった。

【0037】(2次処理) 1次処理水100mlに、水100mlを加え混合後、磷酸を添加しこの液のPHを1に調節したあと、磷酸マグネシウム2.4gおよび硫酸アルミニウム6gを添加し30分攪拌後、水酸化カルシウムを加えPHを9に調節した。1時間攪拌後濾過して固液分離して得られた処理水のアンモニア濃度は90ppmであった。この処理水のフッ素濃度およびリンの濃度はそれぞれ3ppm、5.5ppmであった。

【0038】【実施例6】

(1次処理) 実施例2で使用したのと同じ廃液100mlに、水250mlを加え混合後、磷酸82.2gと水酸化マグネシウム62.4gおよび硫酸アルミニウム3gを添加し(pH5.0)30分攪拌後、水酸化カルシウムを加えPHを7に調節した。1時間攪拌後濾過して固液分離して得られた処理水の、フッ素濃度およびアンモニア濃度はそれぞれ25ppm、1.1%であった。

【0039】(2次処理) 1次処理水50mlに、水50mlを加え混合後、磷酸を添加しこの液のPHを1に調節した後、硫酸マグネシウム11.9g、磷酸マグネシウム6.3gおよび硫酸アルミニウム3gを添加し30分攪拌後、水酸化カルシウムを加えPHを9に調節した。1時間攪拌後濾過して得られた処理水のアンモニア

濃度は60ppmであった。この処理水のフッ素濃度およびリンの濃度はそれぞれ3ppmおよび7ppmであった。

【0040】【実施例7】

(1次処理) 半導体工場で使用されたアンモニア化合物を含む廃液(フッ酸5.1重量%、フッ化アンモニウム23.2重量%)100mlに、水250mlを加え混合後、磷酸82.2gと水酸化マグネシウム62.4gおよび硫酸アルミニウム3gを添加し(pH5.0)30分攪拌後、水酸化カルシウムを加えpH7に調節した。1時間攪拌後濾過して固液分離して得られた処理水の、フッ素濃度は25ppm、アンモニア濃度は1.1%であった。

【0041】(2次処理) 1次処理水に同容量の水を加え混合後、磷酸を添加しこの液のPHを1に調節した後、硫酸マグネシウムと硫酸アルミニウムを、混合液100mlあたりそれぞれ11.9gと3gの割合で、添加し30分攪拌後、水酸化カルシウムを加えPHを9に調節し、引続き1時間攪拌後濾過して得られた処理水のアンモニア濃度は70ppmであった。この処理水のフッ素濃度は3.2ppm、リン濃度は6.5ppmであった。

【0042】【実施例8】

(1次処理) 半導体工場で使用されたアンモニア化合物を含む廃液(フッ酸5.1重量%、フッ化アンモニウム24.8重量%)100mlに、水250mlを加え混合後、磷酸87.2gと水酸化マグネシウムを先に添加した磷酸と当量添加し、硫酸アルミニウム3.5gを加え(pH5.0)30分攪拌後、水酸化カルシウムを加えPHを7に調節し、引続き1時間攪拌後濾過して得られた処理水のフッ素濃度は32ppm、アンモニア濃度は0.84%であった。

【0043】(2次処理) 1次処理水に同容量の水を加え混合後、磷酸を添加しこの液のPHを1に調節した後、水酸化マグネシウムを先に添加した磷酸と当量添加し、硫酸アルミニウムを、混合液100mlあたり3.5gの割合で、加え30分攪拌後、水酸化カルシウムを加えPHを9に調節し、引続き1時間攪拌後濾過して得られた処理水のアンモニア濃度は110ppmであった。この処理水のフッ素濃度は4ppm、リン濃度は3.5ppmであった。